

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shigeru EMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER AND IMAGE FORMING APPARATUS USING THE TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-011680	January 20, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 0 日
Date of Application:

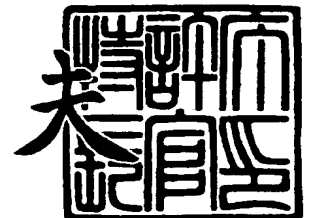
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 1 6 8 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 1 6 8 0]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 7 1 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 0300291

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 トナー及び該トナーを用いた画像形成装置

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 江本 茂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 霜田 直人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 近藤 麻衣子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 樋口 博人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】**【住所又は居所】** 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内**【氏名】** 本多 隆浩**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内**【氏名】** 栗村 順一**【特許出願人】****【識別番号】** 000006747**【氏名又は名称】** 株式会社リコー**【代表者】** 桜井 正光**【代理人】****【識別番号】** 100105681**【弁理士】****【氏名又は名称】** 武井 秀彦**【手数料の表示】****【納付方法】** 予納**【予納台帳番号】** 039653**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9808993**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー及び該トナーを用いた画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーのリサイクルシステムを採用する画像形成方法に使用され、少なくとも変性ポリエステル樹脂、着色剤、離型剤を含有するトナーであって、該トナーは表面に微粒子ポリマーを被覆し、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が $4.0 \sim 6.0 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.30$ であり、該トナーの形状係数 $SF-1$ が $140 \sim 200$ であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記トナーの D_v/D_n が $1.00 \sim 1.20$ であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記トナーの形状係数 $SF-1$ が $150 \sim 180$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 前記微粒子ポリマーのガラス転移点が $50 \sim 110^\circ C$ であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載のトナー。

【請求項5】 前記微粒子ポリマーの平均粒径が $10 \sim 200$ であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のトナー。

【請求項6】 前記トナーの円相当径 $2 \mu m$ 以下の粒子が $1 \sim 15$ 個数%であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載のトナー。

【請求項7】 前記トナーのフロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が $0.90 \sim 0.95$ であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載のトナー。

【請求項8】 有機溶媒中に少なくとも、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂、活性水素基を有する化合物、着色剤、離型剤を含有した組成物を溶解又は分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂を反応させた後もしくは反応させながら該有機溶媒を除去し、洗浄乾燥したことにより得られたトナーであることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載のトナー。

【請求項9】 有機溶媒中に、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹

脂、着色剤及び離型剤からなるトナー組成分を、分散剤の存在下で分散させ得られた分散液を水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液を周速 5 m / s 以上の攪拌機を備えた攪拌槽で攪拌し球形粒子を紡錘形に変形させ、その後該分散液から溶媒を除去することを特徴とする請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 1 0】 前記トナー中に含有するポリエステル系樹脂のガラス転移点が 4 0 ～ 7 0 ℃であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のトナー。

【請求項 1 1】 前記トナー中に含有するポリエステル系樹脂の酸価が 1 ～ 3 0 m g K O H / g であることを特徴とする請求項 8 乃至 1 0 の何れかに記載のトナー。

【請求項 1 2】 二成分系現像剤に使用されるトナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 1 の何れかに記載のトナー。

【請求項 1 3】 トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写手段と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング手段とを有する画像形成装置であって、請求項 1 乃至 1 2 の何れかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 4】 感光体と、感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、前記現像手段は、トナー（現像剤）を保持し、該トナー（現像剤）は、請求項 1 乃至 1 2 の何れかに記載の乾式トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等を利用する画像形成方法において、トナーのリサイクルシステムを採用する画像形成方法に使用されるトナー及びトナーに使用されるその現像剤、トナー容器及び画像形成装置（現像装置）及びプロセスカートリッジに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法においては、一般に光導電性材料よりなる感光層を有する潜像担持体（以下感光体ともいう）の表面に、帯電、露光により静電潜像が形成され、次いでこの静電潜像が着色粒子であるトナーによって現像され、得られたトナー像が通常、紙などの記録材に転写された後、定着されてコピー像が形成される。上記トナーの定着方法としては、従来、いろいろな方法が知られているが、特に熱効率が高く高速定着が可能である観点から熱ローラ定着法が採用されている。熱ローラ定着法に適用されるトナーには、基本的に、

（１）低い温度で確実に定着できること、すなわち低温定着性が優れていること

、

（２）定着時に熔融トナーが熱ローラに転移し難いこと、すなわちホットオフセット性に優れていること、

等の性能が要求される。また、鮮明なコピー画像を形成するためには、トナーが使用もしくは貯蔵環境下において凝集せずに粉体として安定に存在できること、すなわち保存安定性が優れていることが必要である。さらにカブリのない良好な画像を多数回にわたり安定に形成するためには、トナーが現像器中の機械的衝撃または圧力等により砕け難い性能を有することが必要である。

【0003】

最近では、感光体に形成された潜像をトナーにより現像する画像形成装置において転写後の感光体ドラムに残留したトナーを除去するためのクリーナーとクリーナーで除去されたトナーを現像装置に戻すリサイクル装置とを有するものが増えてきている（例えば、特許文献１参照）。しかし、トナーはリサイクルシステムを採用した画像形成装置に使用すると、コピー画像の増加と共に画像濃度の低下、ペーパーの地汚れ、カブリ、キャリア付着という問題が発生しやすくなる。これはリサイクル工程で受けたせん断力によりトナーが変形および破壊を生じ、トナーの帯電能力が低下すると共に同時に生じたトナー微粉によりキャリアの帯電付与能が低下したためである。またオイルレストナーが主流になってきた白黒コピーでは離型剤として含有させるワックスが画像形成装置内の熱やクリーニングやトナーリサイクルシステムにおけるトナーストレスによりトナー粒子表面

でブリードアウトしキャリアへの付着した結果、帯電低下を発生させる。

【 0 0 0 4 】

このようなりサイクルシステムに乗せたトナーとしては、架橋ポリエステル樹脂をバインダー樹脂として含有させたものが知られている（例えば、特許文献 2 ～ 7 参照）。しかし、これらのトナーはトナーのリサイクルにより現像器内で攪拌等の機械的な外力を頻繁に受けるとトナーの粒子が破壊されて微粉が発生しやすく、この微粉がキャリア粒子を汚染しキャリア粒子の帯電能力を低下させ、その結果、帯電量の不十分なトナーが発生し、当該トナーが現像剤搬送担体その他の機器を汚染し現像性が低下する問題を発生させる。

【 0 0 0 5 】

リサイクルシステムの研究はトナーのみの研究ではなく、画像形成方法の研究や開発が行なわれてきた。また、画像形成装置においてもいろいろな工夫や改良が進められている。例えば、静電画像形成プロセスにおいて、受容媒体に転写した後の、像担持体の残トナーを再利用する試みがなされてきた。残トナーは、回収専用ボトルなどに蓄積され、そのボトルを産業廃棄物として廃棄処分することが行なわれてきている。このような廃棄は地球環境を汚染するものであり、資源の無駄使いであり好ましくない。そこで、このようなトナーの廃棄をなくし、すべてのトナーを使用するためのトナーリサイクル方式の検討が行なわれてきた。

例えば、クリーニング装置から現像装置へ回収トナーを搬送する搬送経路を設け、現像装置への補給トナーの一部として使用する技術（例えば、特許文献 8 参照）、クリーニング装置を設けず、転写残トナーを現像装置で回収するもの（例えば、特許文献 9 参照）が、また、バイアス印加可能な回転部材を設け担持体の通紙部に相当する領域が通過するときは静電気力でトナーを回収し、非通紙部に相当する領域が通過するときはトナーを像担持体に付着されていること（例えば、特許文献 1 0 参照）が開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかし、これらの技術は各々欠点を有し満足できるものではなかった。また、前記特許文献 8 に記載されている技術はパイプなどのトナーの搬送経路が必要となり、さらにスクリーやベルトなどのトナー搬送手段が不可欠であるため装置

が大型化複雑化する。前記特許文献 9 に記載のものは一旦転写残トナーとして像担持体に付着したトナーは現像装置で回収しがたく、像担持体に固着したり、または像形成中もしばしば遮られ地肌部分の汚れや画像部の汚れが生じることが多い。また紙詰まりなどの異常事態にも対応し難く、像担持体を汚した後の工程にも悪影響を及ぼすことが多い。これら記載は一部であり、この他いろいろな報告がされており、未だ満足すべきものはない。

【0 0 0 7】

一方、市場からの高画質化の強い要求から、それに適した電子写真装置、それに使用するトナー現像剤の開発に拍車がかかっている。高画質化に対応したトナーとしては、小粒径トナーで且つ粒径分布が狭く球形トナーであることが望ましい。トナーの粒径分布をシャープかつ球形にすると、個々のトナー粒子の現像の際の挙動が揃って、微小ドット再現性が著しく向上する。

しかしながら、従来より小粒径で粒子径の揃ったトナーではリサイクルシステムで使用する場合益々トナーには不利な状況となる。リサイクルシステムの場合まずクリーニング性に関しては困難を生じる。特にブレードクリーニングでは均一かつ小粒径なトナーを安定的にクリーニングすることはむずかしい。そのような状況下、トナーの工夫によってクリーニング性を改善する方法が様々なかたちで提案されている。その中の一つとしてトナーを球形から異形にかえて対応する方法である。トナー形状を異形化することによって、トナーの粉体流動性を低下させ、ブレードクリーニングによってせき止めやすくするものである。ただし、トナーの異形の度合を大きくしすぎると、現像の際などに トナーの挙動が不安定となり微小ドット再現性が悪化することになる。

【0 0 0 8】

前述したようにトナーを異形化することで、確かにクリーニングに対する信頼性は向上するが、一方で定着の面で不具合が生じるようになった。すなわち、トナーの形状を異形化すると、定着前の転写材上のトナー層における、トナーの充填密度が小さくなり、定着の際にトナー層中での熱伝導度が遅くなり、低温定着性が悪化してしまう。特に、定着の際の圧が従来に比べ小さい場合は、更に熱伝導度が悪くなり低温定着が阻害されてしまうことになる。

例えば、W a d e l l 実用球形度が 0 . 9 0 ~ 1 . 0 0 のポリエステルからなるトナーが提案されているが（例えば、特許文献 1 1 参照）、実質的に球形であるために、前述したクリーニングの課題は解決されていない。

【 0 0 0 9 】**【特許文献 1】**

特開昭 6 0 - 4 1 0 7 9 号公報

【特許文献 2】

特開昭 5 9 - 1 4 1 4 4 号公報

【特許文献 3】

特開昭 5 8 - 1 4 1 4 7 号公報

【特許文献 4】

特開昭 6 0 - 1 7 6 0 4 9 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 0 - 1 7 6 0 5 4 号公報

【特許文献 6】

特開昭 6 2 - 1 2 7 7 4 8 号公報

【特許文献 7】

特開昭 6 2 - 1 2 7 7 4 9 号公報

【特許文献 8】

特開昭 6 3 - 2 4 6 7 8 0 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 - 1 1 8 7 7 4 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 6 - 5 1 6 7 2 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 1 1 - 1 3 3 6 6 5 号公報（請求項 1、第 3 頁左欄第 2 7 行目
～第 3 2 行目）

【 0 0 1 0 】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明はこのような背景に鑑みてなされたもので、その目的は、

- (1) トナーのリサイクルシステムに採用してトナーの変形、破壊を生ぜず、トナーの表面状態の変化が小さく、現像剤の耐久品質低下、カブリ、画像濃度低下、地汚れ、トナー環境変動等を生ぜず、良好な画像品質が得られるトナー及び現像剤、画像形成装置及び着脱可能なプロセスカートリッジを提供すること、
 - (2) 微小ドット再現性に優れた高品位な画質を得ることができるトナー及び現像剤を提供する。特にクリーニングにおいて高い信頼性が得られるトナー及び現像剤を提供すること、
 - (3) 低温定着性に優れたトナー及び現像剤を提供すること、
 - (4) 上記(1)～(3)の課題を両立できるトナー及び現像剤を提供すること、
 - (5) 転写効率にすぐれ、且つ転写残トナーが少なく高品位な画像が得られるトナーを提供すること、
- を目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前述した課題である、低温定着性を改善する手段について、鋭意検討を行なった結果、トナーのバインダー樹脂の主成分をポリエステル樹脂にすることで、この課題を解決できることを見出し、最終的に本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は、本発明の(1)「トナーのリサイクルシステムを採用する画像形成方法に使用され、少なくとも変性ポリエステル樹脂、着色剤、離型剤を含有するトナーであって、該トナーは表面に微粒子ポリマーを被覆し、該トナーの体積平均粒径(D_v)が $4.0 \sim 6.0 \mu m$ であり、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.30$ であり、該トナーの形状係数 $SF-1$ が $140 \sim 200$ であることを特徴とするトナー」、(2)「前記トナーの D_v/D_n が $1.00 \sim 1.20$ であることを特徴とする前記第(1)項に記載のトナー」、(3)「前記トナーの形状係数 $SF-1$ が $150 \sim 180$ であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載のトナー」、(4)「前記微粒子ポリマーのガラス転移点が $50 \sim 110^\circ C$ であること

を特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項の何れかに記載のトナー」、（５）「前記微粒子ポリマーの平均粒径が $10 \sim 200$ であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（４）項の何れかに記載のトナー」、（６）「前記トナーの円相当径 $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が $1 \sim 15$ 個数％であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（５）項の何れかに記載のトナー」、（７）「前記トナーのフロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度が $0.90 \sim 0.95$ であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（６）項の何れかに記載のトナー」、（８）「有機溶媒中に少なくとも、活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂、活性水素基を有する化合物、着色剤、離型剤を含有した組成物を溶解又は分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ活性水素基を有する化合物と反応可能な樹脂を反応させた後もしくは反応させながら該有機溶媒を除去し、洗浄乾燥したことにより得られたトナーであることを特徴とする前記第（１）項乃至第（７）項の何れかに記載のトナー」、（９）「有機溶媒中に、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂、着色剤及び離型剤からなるトナー組成物を、分散剤の存在下で分散させ得られた分散液を水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液を周速 5 m/s 以上の攪拌機を備えた攪拌槽で攪拌し球形粒子を紡錘形に変形させ、その後該分散液から溶媒を除去することを特徴とする前記第（８）項に記載のトナー」、（１０）「前記トナー中に含有するポリエステル系樹脂のガラス転移点が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記第（８）項または第（９）項に記載のトナー」、（１１）「前記トナー中に含有するポリエステル系樹脂の酸価が $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする前記第（８）項乃至第（１０）項の何れかに記載のトナー」、（１２）「二成分系現像剤に使用されるトナーであることを特徴とする前記第（１）項乃至第（１１）項の何れかに記載のトナー」によって解決される。

また、上記課題は、本発明の（１３）「トナー像担持体上に担持されたトナー像を転写材に転写する転写手段と該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング手段とを有する画像形成装置であって、前記第（１）項乃至第（１２）項の何れかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置」によって解決される。

また、上記課題は、本発明の（１４）「感光体と、感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、前記現像手段は、トナー（現像剤）を保持し、該トナー（現像剤）は、前記第（１）項乃至第（１２）項の何れかに記載の乾式トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ」によって解決される。

【００１２】

即ち、本発明によれば、以下に示すトナー及び画像形成方法が提供される。

本発明は、クリーニング部からの回収トナーを現像部に戻すリサイクル機構を有するオイルレス定着方式の画像形成装置を用い、本発明のトナーを含有する２成分現像剤により、リサイクル性に優れるトナー及び現像剤、画像形成装置を提供するものである。

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の画像形成方法を図面を参照して詳細に説明する。

図１は本発明で用いる画像形成装置の例のデジタル複写機であり、周知の電子写真方式を用い、内部にドラム状感光体（１）を備えている（例えば、リコー製 MF7070）。感光体（１）の周囲には矢印（A）で示す回転方向に沿って、電子写真複写行程を実施する帯電器（２）、露光手段（３）、現像手段（４）、転写手段（５）、クリーニング手段（６）が配置されている。露光手段（３）は、複写機上面の原稿載置台（７）に置かれた原稿を読み取り手段（８）によって読み取られた画像信号を基に感光体（１）上に静電潜像を形成する。感光体（１）上に形成された静電潜像は、現像手段（４）によってトナー像化され、そのトナー像が給紙装置（９）から給送されてくる転写紙に転写手段（５）によって静電転写される。トナー像が載った転写紙は、定着手段（１０）に搬送、定着された後に、機外へ排出される。

【００１４】

次に図１、２を用いて、この画像形成工程に用いられているトナーの動きについて説明する。現像装置（４）は２成分現像装置で現像タンク（４０）内にキャ

リアとトナーからなる現像剤を内包している。現像装置（４）がトナー像を形成すると、現像剤のトナーが消費され、その割合（トナー濃度）が減少する。そこで、画像濃度の低下を抑えるために、現像剤中のトナー濃度に対応する電位 V_t がトナー濃度の目標値に対応する電位 V_{ref} に対して所定値以上（即ちトナー濃度が所定値以下）になると、トナーホッパー（４１）からトナーを補給して、現像剤中のトナー濃度を維持することが行なわれる。現像剤中のトナー濃度は現像装置下ケースにとりつけられている透磁率センサ（４２）によって測定される。トナー濃度の目標値に対応する電位 V_{ref} は感光体上に作成した測定用トナー像（Pパターン）をフォトセンサーで測定した値 V_{sp} により設定される。トナーホッパ（４１）から補給ローラ（４３）を介して補給されたトナーは、現像装置（４）内の攪拌部材（４４）によって、キャリアと攪拌・摩擦帯電される。キャリアとトナーからなる現像剤は、パドルホイール（４５）によって、現像ローラ（４６）へ跳ね上げられ、現像ローラ（４６）内の磁石によって、現像ローラ（４６）上に吸着する。現像ローラ外周のスリーブにより現像剤は搬送され、余剰分は現像ドクタ（４７）により掻き落とされる。感光体側に搬送された現像剤中のトナーが静電潜像に対応して、現像バイアスにより付着する。

【 0 0 1 5 】

上記現像によって感光体（１）上に付着したトナーは、転写手段（５）によって転写紙に静電転写されるが、約 1 0 % のトナーは未転写となって感光体上に残る。未転写トナーはクリーニング手段（６）のクリーニングブレード（６ a）やブラシローラ（６ b）によって感光体から掻き落とされるようになっていてこの掻き落とされた回収トナーはリサイクルトナー（T）として再使用するために排出口（６ c）から自重落下して、図 3 に示すリサイクル装置（１ 3）における連結された搬送パイプ（１ 3 a）とこのパイプ内の回転スクリュコンベア（１ 3 b）とから構成された搬送パイプに送られる。パイプやスクリュはアルミニウム、ステンレス等の金属や樹脂で構成されている。そしてスクリュで搬送されたトナーは現像手段（４）にリサイクルトナーとして戻される。

【 0 0 1 6 】

他方、転写手段（５）の転写ベルト（５ a）上にも未転写部や非画像部の感光

体(1)と接触してトナーが付着するためクリーニング手段(11)が設けられている。転写ベルト(5a)上の残留トナーは、ベルトに摺接するクリーニングブレード(図示せず)により掻き落とすようになっている。この掻き落とされたトナーには紙粉等の異物が含まれる可能性が高いため、本例ではリサイクルせずに排出口から自重落下して、トナーガイドスクリューパイプ(点線)を介して回収トナー容器としての廃トナーにタンク(12)に送られる。

【0017】

本発明においては、このような熱ストレス、機械ストレスの多いトナーリサイクル機構を有する画像形成装置で、本発明の特定の粒径及び粒径分布を有し且つトナー粒子表面に皮膜したポリマー微粒子が上記ストレスに対し大きな効果を発揮する。具体的には離型剤効果を狙ったワックスが粒子表面に染み出しによる帯電低下やキャリアへの付着による帯電低下を防ぐものである。現像剤に熱ストレスを加えた場合、ワックスがトナー表面に出て、ワックス過多となり、キャリア表面にもワックスを付着させてしまう。その結果、トナー極性が負の場合、同じ極性のワックスがキャリアに付着することにより現像剤の帯電量が低下する現象が生じる。最近のさらなる品質改良の狙いとして更なる低温定着、高精細、高品位な画像を求めてきているのでトナーは小粒径、シャープ分布な粒径分布、低軟化になってきているのでワックスの表面露出割合はますます多くなりリサイクル機構でのトナーに対しては不利な状況となっている。本発明の中では小粒径、シャープな粒径分布、球形でなおかつクリーニング性があり、より低温定着を達成するためトナーの T_g が下がるにも係わらず保存性や離型性に優れるトナーを提供する。

【0018】

本発明のトナーにおいて、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が1.00~1.30であることが高解像度、高画質のトナーを得ることが可能となる。更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行なわれても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。 D_v/D_n が1.30を越えてしまうと、個々のトナー粒子の粒径のバラツキが大きく、現

像の際などでトナーの挙動にバラツキを発生し、微小ドットの再現性を損なってしまうことになり、高品位な画像は得られなくなる。さらに好ましくは、 D_v/D_n が1.00～1.20の範囲であり、より良好な画像が得られる。

体積平均粒径 D_v が4.0～6.0 μm であることが好ましい。一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得るために有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。

【0019】

また、前記の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は微粉の含有率が大きく関係し、特に3 μm 以下の粒子が10%を超えるとキャリアへの付着や高いレベルで帯電の安定性を図る場合支障となる。逆に、トナーの粒子径が前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行なわれた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.30よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

前述したように、小粒径で粒子径の揃ったトナーではクリーニング性及びリサイクル性に関しては困難を生じるため、トナーの形状係数 $SF-1$ の範囲は140～200であることが好ましい。

【0020】

まずトナー形状と転写性の関係について述べる。多色現像で転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合においては、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し、感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。

ブレードクリーニングと転写効率のバランスの観点から、トナーの形状係数 $SF-1$ は140～200、好ましくは150～180でクリーニングと転写性の両立が計られる。クリーニングと転写性はブレードの材質やブレードの当て方に

も大きく関係し、また、転写もプロセス条件で異なるのでSF-1の範囲の中でプロセスに応じた設計が可能となる。しかしSF-1が140より低下するとブレードではクリーニングが困難になる。またSF-1が200を超えると、前述した転写性の悪化が見られる。この現象は、トナー形状が異形化し、転写の際のトナーの移動（感光体表面～転写紙、等）がスムーズでなくなり、更にトナー粒子間でその挙動にバラツキを生じるため、均一かつ高い転写効率を得られなくなる。その他、帯電の不安定や粒子のそろさが発現しはじめる。さらに現像剤中で微粉化現象となり現像剤の耐久性低下の要因となってくる。

【0021】

トナーの形状は、形状係数SF-1が140～200の範囲の中で紡錘形が好ましい。紡錘形は、表面の大きな凸凹が少ないために、球形に次いで転写性に優れている。転写性とトレードオフの関係にあるクリーニング性、リサイクル性に関しても良好であり、非常にバランスの取れた形状であると言える。リサイクルシステムの場合SF-1は真球に近いほど転写性やトナー搬送性が良いがブレードクリーニングの場合トナークリーニング不良が発生し結局はリサイクルできない状況となる。

一方、SF-1が200を越えると搬送中の形状変化や微粉化は起こり、しいては帯電不良や凝集によるトナー劣化が発生し好ましくない。

リサイクルシステムの中での最適な形状係数SF-1は140～200である。従来より行なわれている懸濁重合、乳化重合では、本発明の場合とは脱溶剤工程が異なり、形状制御が難しい。

【0022】

(トナー形状)

本発明において、トナーの形状係数を示すSF-1は従来公知の係数であり、例えば、SF-1は、日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)に導入し解析を行なうことにより得ることができる。

【0023】

フロー式粒子像分析装置によって測定される平均円形度と $2\mu\text{m}$ 以下粒子リサイクルシステムに使用されるトナーは、高画質かつ長期にわたってクリーニング性、リサイクル性を維持するためには、トナー形状とフロー式粒子像分析装置による $2\mu\text{m}$ 以下粒子の含有率を制限する必要がある。

また、繰り返し使用において長期クリーニング性の維持と、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を発生を防ぐには、フロー式粒子像分析装置によって測定される個数基準の円相当径で $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子が 15 個数% 以下が有効であることが明らかになった。

これは、コールターカウンター (T A II) は電気信号での抵抗変化の計測で測定しているため、 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子はノイズによる影響が大きく、測定精度に欠け測定できなかったのに対して、画像解析により計測を行なうフロー式粒子像分析装置では $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子の測定が可能となり、フロー式粒子像分析装置で測定される円相当径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子 (以下超微粉トナー) を少なくすることによって、繰り返し使用においてトナーの搬送系へのトナー固着を長期にわたって発生しないことが判明した。

また、円形度が 0.95 以上の場合、すなわち丸い粒子が多いと、接触式クリーニング方式では、粒子のすり抜けが発生し、長期にわたってクリーニング性を維持できない。

【0024】

本発明において粒子の測定に用いたフロー式粒子像円相当径および各円形度における個数%の測定は (株) S Y S M E X 製フロー式粒子像分析装置 F P I A - 1000 を用いて測定することができる。装置および測定の概略は特開平 8-136439 号公報に記載されている。測定は、1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液に調整した後 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを通した液 50~100 ml に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~5 ml 加え、試料を 1~10 mg 加える。これを、超音波分散機で 1 分

間の分散処理を行ない、粒子濃度を $5000 \sim 15000$ 個/ μl に調整した分散液を用いて測定を行なった。粒子個数の測定は、CCDカメラで撮像した2次元の画像面積と、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出を行なう。CCDの画素の精度から、円相当径で $0.6 \mu\text{m}$ 以上を有効とし粒子の測定データを得た。

【0025】

(トナー粒径)

トナーの平均粒径及び粒度分布はカーコールターカウンター法による。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII (いずれもコールター社製) が挙げられる。本発明においてはコールターカウンターTA-II型を用いて、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科技研) 及びPC9801パーソナルコンピュータ (NEC製) 接続し測定した。

【0026】

以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を $0.1 \sim 5 \text{ ml}$ 加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1% NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II (コールター社製) が使用できる。ここで、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

【0027】

チャンネルとしては、 $2.00 \sim 2.52 \mu\text{m}$ 未満; $2.52 \sim 3.17 \mu\text{m}$ 未満; $3.17 \sim 4.00 \mu\text{m}$ 未満; $4.00 \sim 5.04 \mu\text{m}$ 未満; $5.04 \sim 6.35 \mu\text{m}$ 未満; $6.35 \sim 8.00 \mu\text{m}$ 未満; $8.00 \sim 10.08 \mu\text{m}$ 未満; $10.08 \sim 12.70 \mu\text{m}$ 未満; $12.70 \sim 16.00 \mu\text{m}$ 未満; $16.00 \sim 20.20 \mu\text{m}$ 未満; $20.20 \sim 25.40 \mu\text{m}$ 未満; $25.40 \sim$

32.00 μm 未満; 32.00~40.30 μm 未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 μm 以上乃至40.30 μm 未満の粒子を対象とする。本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径 (D_v) 及び個数分布から求めた個数平均粒径 (D_n) とその比 D_v/D_n を求めた。

【0028】

(樹脂微粒子)

本発明で使用される樹脂微粒子は、ガラス転移点 (T_g) が50~90℃であること条件であり、ガラス転移点 (T_g) が50℃未満の場合、トナー保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングを発生してしまう。ガラス転移点 (T_g) が90℃超の場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。更に好ましい範囲としては50~70℃の範囲が挙げられる。

また、その重量平均分子量は10万以下であることが望ましい。好ましくは5万以下である。その下限値は、通常、4000である。重量平均分子量が10万を超える場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。

【0029】

樹脂微粒子は水性分散体を形成しうる樹脂であれば公知の樹脂が使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又はそれらの併用樹脂からなるものが好ましい。

【0030】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエ

ン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

樹脂微粒子において、その平均粒径は5~200nm、好ましくは20~300nmである。

【0031】

(ホットオフセット性)

耐ホットオフセット性に関しては、これまでもバインダー樹脂の分子量分布を制御する様々な検討が行なわれてきた。低温定着性と耐ホットオフセット性という相反する性質の両立を図るために例えば、分子量分布の広いバインダー樹脂を用いたり、また、分子量が数十万・数百万の高分子成分と、分子量が数千から数万の低分子成分の、少なくとも2つの分子量ピークを有するような樹脂を混合し、それぞれの成分の機能を分離したりする方法である。高分子成分は架橋構造を持っているかゲルの状態であるとホットオフセットにはより効果的である。

【0032】

トナー中のバインダー成分(樹脂成分)の分子量分布は以下に示す方法により測定される。

トナー約1gを三角フラスコで精評した後、THF(テトラヒドロフラン)10~20gを加え、バインダー濃度5~10%のTHF溶液とする。40℃のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを1ml/minの流速で流し、前記THF試料溶液20 μ lを注入する。試料の分子量は、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とリテンションタイムとの関係から算出する。検量線はポリスチレン標準試料を用いて作成される。単分散ポリスチレン標準試料としては、例えば東ソー社製の分子量 $2.7 \times 10^2 \sim 6.2 \times 10^6$ の範囲のものを使用する。検出器には屈折率(RI)検出器を使用する。カラムとしては、例えば東ソー社製のTSK gel、G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHを組み合わせて使用する。

THF可溶樹脂分のメインピーク分子量(M_p)は、通常2500～10000、好ましくは2000～8000である。分子量2500未満成分の量が増えると耐熱保存性が悪化傾向となり、分子量10000超の成分が増えると単純には低温定着性が低下傾向になるがバランスコントロールで低下を極力押さえることも可能である。分子量10000超成分の含有量は1%～10%で、トナー材料により異なるが好ましくは3～6%である。1%未満では十分な耐ホットオフセット性が得られず、10%以上では光沢性、透明性が悪化するケースも発生する。分子量2500未満成分の含有量は0.1～5.0%である。

THF溶解樹脂分の数平均分子量(M_n)は2000～15000で、 M_w/M_n (M_w :重量平均分子量)の値は5以下が好ましい。5以上だと、シャープメルト性に欠け、光沢性が損なわれる。また、THF不溶分を1～25%含むポリエステル樹脂を使用することでホットオフセット向上につながる。

【0033】

(結着樹脂)

結着樹脂としては、従来の一般的な材料を使用することができる。従来、トナー製造に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等があるが、通常のトナーにおいては、これらの中でもスチレンとアクリル酸エステルの共重合体からなる樹脂が最も一般的に使われている。これに対して、低温定着トナーにおいては、上述したような熱特性を満たしやすい樹脂である。ポリエステル樹脂は結着樹脂の軟化温度が低くガラス転移点が高いことにより、低温定着性と保存安定性に優れている。更にポリエステル樹脂のエステル結合と紙との親和性が良好であるため、耐オフセット性にも優れたトナーになる。

【0034】

本発明の静電荷像現像用トナーの結着剤樹脂の主成分に用いられるポリエステル樹脂は、酸成分とアルコール成分の縮合反応、或いは環状エステルの開環反応により合成されるか、或いは、ハロゲン化合物とアルコール成分及び一酸化炭素により合成される。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、上記した高分子化合物溶液中で、ポリエステル樹脂の合成材料となる上記したモノマ

ーを組み合わせることで重合させることによって、先に述べた優れた物性を有する本発明の静電荷像現像用トナーが容易に得られる。以下、ポリエステル樹脂の合成材料として用いられる各種モノマーについて説明する。

【0035】

まず、アルコール成分及び酸成分としては、2価以上のものが好適に用いられる。例えば、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。

【0036】

また、3価以上のアルコールとしては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタンジトリオール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0037】

2価の酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、及びその他の2価の有機酸が挙げられる。また、3価の酸としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-カルボキシメチルプロパン

、テトラ（カルボキシメチル）メタン、1，2，7，8-オクタンテトラカルボン酸等が挙げられる。これら有機酸の酸無水物及び酸ハロゲン化物も合成上好ましい酸成分である。

【0038】

これ以外の酸成分に相当する化合物としては、ハロゲン化合物を用いることができる。ハロゲン化物としては多ハロゲン化合物を使用するが、例えば、*c i s*-1，2-ジクロロエテン、*t r a n s*-1，2-ジクロロエテン、1，2-ジクロロプロペン、2，3-ジクロロプロペン、1，3-ジクロロプロペン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、*o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、*p*-ジブロモベンゼン、*o*-クロロブロモベンゼン、ジクロロシクロヘキサン、ジクロロエタン、1，4-ジクロロブタン、1，8-ジクロロオクタン、1，7-ジクロロオクタン、ジクロロメタン、4，4'-ジブロモビニルフェノール、1，2，4-トリブロモベンゼン等が挙げられる。

【0039】

本発明においては、ポリエステル樹脂の合成成分として、上記に挙げた酸成分とアルコール成分のどちらか一方に、少なくとも芳香環を有するものを使用することが好ましい。また、本発明においては、ポリエステル樹脂の合成成分である酸成分とアルコール成分の合計量が、先に述べた高分子化合物1部に対して1部～30部、好ましくは1.5部～10部の範囲となる様にして用いることが好ましい。

また、酸成分とアルコール成分の使用比は、カルボキシル基1モル当量に対して、アルコール基0.9～1.5モル当量、好ましくは1.0～1.3モル当量の範囲であることが好ましい。なお、ここでいうカルボキシル基としては、上記に挙げた酸成分に相当する化合物であるハロゲン化合物も含まれる。その他の添加剤としては、アミン成分を用いてもよい。具体的には例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N，N-ジメチルアニリン等が挙げられる。また、他の縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド等を用いて反応を行なってもよい。

【0040】

(活性水素基と反応可能な変性ポリエステル)

活性水素基と反応可能な反応性変性ポリエステル系樹脂 (RMPE) (以下、ポリエステル系樹脂は単にポリエステルとも言う) には、例えば、インシアネート基等の活性水素基と反応する官能基を有するポリエステルプレポリマー等が包含される。本発明で好ましく使用されるポリエステルプレポリマーは、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) である。このイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) は、ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルにポリイソシアネート (PIC) と反応させることによって製造される。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0041】

ポリオールとしては、ジオール (DIO) および3価以上のポリオール (TO) が挙げられ、DIO単独、またはDIOと少量のTOとの混合物が好ましい。

ジオールとしては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール

ル類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ～ 12 のアルキレングリコールとの併用である。

3 価以上のポリオールとしては、3 ～ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3 価以上のフェノール類（トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0042】

ポリカルボン酸（PC）としては、ジカルボン酸（DIC）および 3 価以上のポリカルボン酸（TC）が挙げられ、DIC 単独、および DIC と少量の TC との混合物が好ましい。

ジカルボン酸としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ～ 20 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数 8 ～ 20 の芳香族ジカルボン酸である。

3 価以上のポリカルボン酸としては、炭素数 9 ～ 20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオールと反応させてもよい。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常 $2 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$ である。

【0043】

ポリイソシアネート（PIC）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジ

イソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート (α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

ポリイソシアネートの比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1. 2 / 1、さらに好ましくは 2. 5 / 1 ~ 1. 5 / 1 である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (PIC) 構成成分の含有量は、通常 0. 5 ~ 40 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量% である。0. 5 重量% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量% を超えると低温定着性が悪化する。

【0044】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の 1 分子当たり含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1. 5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1. 8 ~ 2. 5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) からは、これにアミン類 (B) を反応させることにより、ウレア変性ポリエステル系樹脂 (UMPE) を得ることができる。このものは、トナーバインダーとして優れた効果を示す。

【0045】

アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3 価以上のポリアミン (B2)

、アミノアルコール (B 3)、アミノメルカプタン (B 4)、アミノ酸 (B 5)、および (B 1) ~ (B 5) のアミノ基をブロックしたもの (B 6) などが挙げられる。ジアミン (B 1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。(B 1) ~ (B 5) のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 (B 1) ~ (B 5) のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、(B 1) および (B 1) と少量の B 2 の混合物である。

【0046】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0047】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類 (B) 中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で

変性されたポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 100/0～10/90 であり、好ましくは 80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70 である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

前記アミン類 (B) は、活性水素と反応可能な変性ポリエステルに対する架橋剤や伸長剤として作用する。

【0048】

本発明で用いるウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1000 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 10000～100000、さらに好ましくは 20000～80000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0049】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル等の変性ポリエステル (MPE) 単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル (PE) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。PE を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。PE としては、前記 MPE のポリエステル成分と同様なポリオールとポリカルボン酸との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも MPE と同様である。また、PE は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。MPE と PE は少なくとも一部が相溶していることが低温定

着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。したがって、MPEのポリエステル成分とPEは類似の組成が好ましい。PEを含有させる場合のMPEとPEの重量比は、通常5/95～80/20、好ましくは5/95～30/70、さらに好ましくは5/95～25/75、特に好ましくは7/93～20/80である。MPEの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0050】

PEのピーク分子量は、通常1000～30000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、30000を超えると低温定着性がかなり悪化し、10000を超えると低温定着性がやや悪化する。PEの水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10～120、特に好ましくは20～80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。PEの酸価は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0051】

本発明において、トナー中のバインダー（トナーバインダー）のガラス転移点（ T_g ）は、通常50～70℃、好ましくは55～65℃である。50℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル系樹脂等の変性ポリエステルの共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000 dyne/cm²となる温度（ $T_{G'}$ ）が、通常100℃以上、好ましくは110～200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度（ T_η ）が、通常180℃以下、好ましくは90～160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差（ $T_{G'} - T_\eta$ ）

は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_g と T_g の差は0～100℃が好ましい。さらに好ましくは10～90℃であり、特に好ましくは20～80℃である。

【0052】

(着色剤)

本発明で用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジ

ゴ、群青、紺青、アントラキノンプルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンプバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0053】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先に挙げた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリ-*p*-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-*p*-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0054】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0055】

(離型剤)

本発明で用いる離型剤としては、公知のものが使用できる。例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000 c p s が好ましく、

さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0056】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0057】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現

像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させることもできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0058】

(外添剤)

本発明で得られた着色樹脂粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0059】

このような外添剤は表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニン

グ性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【0060】

(バインダー成分の製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオールとポリカルボン酸を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネートを反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらにこのAにアミン類(B)を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。ポリイソシアネートを反応させる際およびAとBを反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのポリイソシアネート(PIC)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(PE)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルの場合と同様な方法でこのPEを製造し、これを前記ウレア変性ポリエステルの反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0061】

(トナーの製造)

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが、勿論これらに限定されることはない。

【0062】

(水系媒体中でのトナー製造法)

水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成することができる。水系媒体中でウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成分を加えて、せん断力により微粒状に分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成分である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0 0 6 3】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0064】

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー (A) を含むトナー組成分 (組成物) 100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成分の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

プレポリマー (A) からウレア変性ポリエステルを合成する工程は水系媒体中でトナー組成分を分散する前にアミン類 (B) を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類 (B) を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合、製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0065】

トナー組成分が分散された油性相を、水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0066】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果を上げることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸グルタミン酸ジナトリ

ウム、3- [オメガフルオロアルキル (C6~C11) オキシ] -1-アルキル (C3~C4) スルホン酸ナトリウム、3- [オメガフルオロアルカノイル (C6~C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11~C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7~C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4~C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6~C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6~C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友3M社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0067】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友3M社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0068】

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0069】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0070】

さらに、トナー組成分を含む液体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー（A）100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0071】

活性水素と反応可能な変性ポリエステルに架橋剤及び／又は伸長剤としてのアミン類（B）を反応させる場合、その伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）との組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24

時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0072】

(異形化工程)

非球形の形状を得るためには、乳化分散液（油相）に、増粘剤や活性剤等を加えた高粘度の水溶液（水相）を混合し、この混合溶液をホモミキサー、エバラムイルダーなどのよってせん断力を与える装置を通すことによつて、油相と水相の粘度差を利用して乳化粒子を変形させることができる。形状を変形させる条件としては、油相内の親水性有機溶媒の濃度、温度、水相内の増粘剤、活性剤、温度を調整することにより、油相・水相間の粘度差を調整する方法によつて調整することができる。親水性有機溶媒としては、従来公知のものが使用可能であるが、酢酸エチルが特に好ましい。有機溶媒濃度の測定は、また、装置のせん断力を調整する方法、例えば、処理装置の形状、処理時間、処理回数あるいは処理温度によつて制御することができる。

【0073】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。

【0074】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保つて洗浄、乾燥処理が行なわれた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行

っても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0075】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポ

リエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0076】

本発明のプロセカートリッジは、本発明のトナーを使用し、感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセカートリッジであることを特徴とする。

図 4 に本発明のプロセカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

図において、(20) はプロセカートリッジ全体を示し、(21) は感光体、(22) は帯電手段、(23) は現像手段、(24) はクリーニング手段を示す。

本発明においては、上述の感光体 (21)、帯電手段 (22)、現像手段 (23) 及びクリーニング手段 (24) 等の構成要素のうち、複数のものをプロセカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0077】

本発明のプロセカートリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム

走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【0078】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

なお、各実施例で用いたトナーを表1にまとめて示す。

<実施例1>

（有機微粒子エマルジョンの合成）

製造例1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水754部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）13部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔ポリマー微粒子分散液1〕を得た。〔微粒子分散液1〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、0.10μmであった。〔微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは57℃であった。

【0079】

（水相の調製）

製造例 2

水 990 部、〔微粒子分散液 1〕 80 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（エレミノール MON-7）：三洋化成工業製） 40 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

【0080】

（変性されていないポリエステル）

製造例 3

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 570 部、テレフタル酸 217 部及びジブチルチンオキサイド 2 部を加え常圧下、230℃で 8 時間重縮合し、次いで 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した 110℃まで冷却し、これに 18 部の無水トリメリット酸を加えて 2 時間反応し変性されていないポリエステル（a）を得た。

【0081】

（プレポリマーの製造例）

製造例 4

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 343 部、イソフタル酸 100 部、テレフタル酸 66 部、およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、110℃まで冷却して、これに 32 部の無水トリメリット酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 17 部と 2 時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー（1）を得た。

【0082】

（ケチミン化合物の製造例）

製造例 5

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 70 部を仕込み、50℃で 5 時間反応を行ないケチミン化合物（1）を得た。

【0083】

(トナーの製造例)

製造例 6

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 14.3 部、変性されていないポリエステル (a) 55 部、酢酸エチル 78.6 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、離型剤であるライスワックス (融点 83℃) 10 部、カーボンブラック #44 (三菱化学製) 7 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で 5 分攪拌し、ビーズミルで 30 分間 20℃で分散した。これをトナー材料溶液 (1) とする。

【0084】

次に、ビーカー内に前記記載の水相 1 液 306 部容器に計量した。ついで TK 式ホモミキサーで 12000 rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (1) 及びケチミン化合物 (1) 2.7 部を加えウレア反応させた。粒径及び粒径分布を光学顕微鏡で観察しながら粒径が大きい場合は攪拌回転数を 14000 に上げさらに 5 分行なう。小さい場合は攪拌を 10000 rpm に変更し再度実験する。ついで、この混合液を周速 5 m/s 以上が可能な櫛型攪拌棒を備えた温度計付のコルベンにして移し、45℃まで昇温して、周速 6 m/s にて 2 時間早い攪拌を行い紡錘状の母体トナー粒子を得た。攪拌中水相の粘度を 1000~5000 CP に制御するためデンプン溶液を投入する。紡錘形が不足の場合は攪拌時間の延長を行なう。その後減圧下 50℃以下で 1.0 時間かけ溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、紡錘形の母体粒子を得た。

次に、得られた母体粒子 100 部及び帯電制御剤 (オリエント化学社製 ボントロン E-84) 0.25 部を Q 型ミキサー (三井鉱山社製) に仕込み、タービン型羽根の周速を 50 m/sec に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 5 サイクル行ない、合計の処理時間を 10 分間とした。

さらに、疎水性シリカ (H2000、クラリアントジャパン社製) を 0.5 部添加し、周速を 15 m/sec とし 30 秒混合 1 分間休止を 5 サイクル行い、シアントナーを得た。ついで、疎水性シリカ 0.5 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー (1) を得た。その評

価結果を表 2 に示す。

【0085】

<実施例 2>

(プレポリマーの製造例)

製造例 7

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 856 部、イソフタル酸 200 部、テレフタル酸 200 部、およびジブチルチンオキサイド 4 部を入れ、常圧で 250℃ で 6 時間反応し、さらに 50～100 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 18 部の無水トリメリット酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃ まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 17 部と 2 時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー (2) を得た。

【0086】

(トナーの製造例)

製造例 8

ビーカー内に前記のプレポリマー (2) 15.4 部、変性されていないポリエステル (a) 50 部、酢酸エチル 95.2 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス (分子量 1800、酸価 2.5、針進入度 1.5 mm/40℃) を 20 部、カーボンブラック 7 部を入れ、85℃ にて TK 式ホモミキサーで 10000 rpm で攪拌し、ビーズミルにて実施例 1 と同様にして分散及び乳化、攪拌を行って母体トナー粒子 (2) を得た。その評価結果を表 2 に示す。

次に、前記母体粒子及び帯電制御剤 (オリエント化学社製、ボントロン E-89) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー (2) を作製した。

【0087】

<実施例 3>

(変性されていないポリエステルの製造例)

製造例 9

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 589 部、テレフタル酸ジメチルエステル 464 部及びジブチルチンオキサイド 3 部を加え常

圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、変性されていないポリエステル(b)を得た。

【0088】

(トナーの製造例)

製造例10

ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15.3部、変性されていないポリエステル(b)63.6部、トルエン40部および酢酸エチル40部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ライスワックス10部、カーボンブラック(リーガル400R:キャボット製)7部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、その後、ビーズミルにて30分間25℃で分散を行なった。最後に、伸長剤としてジフェニルメタンジイソシアネート1.1部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(3)とする。

実施例1同様に操作し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(3)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を櫛型攪拌棒を備えた温度計付のコルベンに移し、50℃まで30分で昇温して、ウレタン化反応をさせ、その後この分散液をホモミキサー(特殊機化製)にて周速20.5m/sにて25分間攪拌し、その後50℃以下で溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、本発明の紡錘形の母体粒子を得た。実施例1同様にしてトナー3を得た。その評価結果を表2に示す。

【0089】

<実施例4>

(プレポリマーの製造例)

製造例11

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物755部、イソフタル酸195部、テレフタル酸15部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で220℃で8時間反応し、さらに50～100mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、110℃まで冷却して、これに10部の無水トリメット酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート17

0 部と 2 時間反応を行ないイソシアネート基含有プレポリマー (3) を得た。

【0 0 9 0】

(トナーの製造例)

製造例 1 2

ビーカー内に前記のプレポリマー (3) 1 5 . 4 部、変性されていないポリエステル (a) 5 0 部、酢酸エチル 9 5 . 2 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス (分子量 1 8 0 0、酸価 2 . 5、針進入度 1 . 5 mm / 4 0 °C) を 2 0 部、カーボンブラック (モーガル L : キャボット製) 7 部を入れ、8 5 °C にて TK 式ホモミキサーで 1 2 0 0 0 r p m で攪拌し、均一に溶解させた後、ビーズミルにて 1 5 °C で 5 0 分間分散させた。これをトナー材料溶液 (4) とする。

ビーカー内に実施例 1 同様 TK 式ホモミキサーで 1 2 0 0 0 r p m に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (4) を投入し 1 0 分間攪拌した後、ケチミン化合物 (1) 2 . 7 部を加え伸長反応させた。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、4 0 °C で 2 時間 3 0 0 r p m で攪拌して紡錘状の母体トナー粒子を生成させた。その後 4 0 °C で 1 時間で脱溶剤し、濾別、洗浄、乾燥した後、紡錘形の母体粒子を (4) を得た。このときの乳化分散液の濃度は 1 3 % であった。実施例 1 と同様にしてトナー 4 を得た。その結果を表 2 に示す。

【0 0 9 1】

< 比較例 1 >

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 3 9 5 部およびイソフタル酸 1 6 6 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、比較トナーバインダー (比較 1) を得た。

【0 0 9 2】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー (比較 1) 1 0 0 部、酢酸エチル溶液 1 8 0 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部、分散剤としてヒドロキシアパタイト 1 0 % 液 (日本化学工業 (株) 製スーパータイト 1 0) とドデシルベンゼ

ンスルホン酸ナトリウムを入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで10000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化した。脱溶剤工程において1時間かけて脱溶剤を行なった。トナー粒子100部に疎水性シリカ0.3部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナーの評価結果を表2に示す。

【0093】

<比較例2>

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行ない、次いで脱溶剤し、ウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性されていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(比較2)を得た。

【0094】

(トナーの作成)

比較トナーバインダー(2)100部、帯電制御剤としてサリチル酸クロム錯体(オリエント化学社製E-81)2部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉碎機微粉碎した後、気流分級機で分級した。トナー粒子100部に疎水性シリカ0.3部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナーの評価結果を表2に示す。

【0095】

<比較例3>

ポリエステル樹脂（ビスフェノール系樹脂、花王社製） 90部

($M_n = 6000$ 、 $M_w = 70000$ 、 $T_g = 64^\circ\text{C}$)

カーボンブラック（BP1300、キャボット社製） 10部

ライスワックス（融点 82°C ） 10部

ジエチルエーテル／ジクロロメタン混合溶液（50：50） 300g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、アラビアゴムの2%水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターバス中において 80°C に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら4時間保持した。それにより平均粒子径 $6.0\ \mu\text{m}$ の凹部を有する規則性のない不定形粒子を得た。この状態の懸濁液の温度を 98°C に上昇し、その温度で1時間保持して、ほぼ同一粒子径のままで球形化し実施例1同様にQミキサーで帯電制御剤を加えて比較トナー3を得た。その評価結果を表2に示す。

【0096】

<比較例4>

[混合工程]

スチレン-*n*-ブチルアクリレート樹脂 90部

(共重合比 55：45、 $M_n = 3100$ 、 $M_w = 8200$ 、溶液重合により作製)

カーボンブラック（キャボット社製） 5部

ポリプロピレン（分子量約8000、三井石油化学社製） 5部

上記成分をバンバリーミキサー（神戸製鋼社製）により、混練して分散物とした。この分散物100部を酢酸エチル400部中に投入し、これを 20°C において2時間攪拌することにより、スチレン-*n*-ブチルアクリレート樹脂を溶解したトナー配合物混合溶液500部を得た。

【0097】

[分散懸濁工程]

樹脂微粒子 22部

(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキ

サイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体、 $0.10\mu\text{m}$ 、 $T_g 57^\circ\text{C}$)

カルボキシメチルセルロース 0.03部

(エーテル化度 0.75、平均重合度 850、第一工業製薬社製)

イオン交換水 99.97部

上記成分を超音波分散機に導入し、これを攪拌して生成した溶液を、水系媒体とした。得られた水系媒体 220 g をホモジナイザー (IKA社製) により 10000 rpm で攪拌している中に、上記トナー配合物混合溶液 100 g をゆっくりと投入し、その後 2 分間攪拌して停止し、分散懸濁溶液 320 g を得た。

〔溶剤除去工程〕分散懸濁工程で生成した分散懸濁液を攪拌しながら 50°C に昇温した。3 時間 50°C に保ちその後室温まで冷却した。

〔洗浄、脱水工程〕溶剤除去工程で得られた微粒子懸濁液の 200 g に、10 規定塩酸 40 g を添加し、さらに吸引濾過によりイオン交換水を用いて 4 回の洗浄を繰り返した。

〔乾燥、篩分工程〕脱水工程で得られた微粒子ケーキを真空乾燥機で乾燥し、 $45\mu\text{m}$ メッシュで篩分した。

〔外添剤混合工程〕実施例 1 と同様にした。

【0098】

〔評価方法〕

(1) T_g 測定法

T_g の測定方法について概説する。 T_g を測定する装置として、島津熱分析計 DSC-60 を使用した。

まず試料約 5 mg をアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、窒素雰囲気下で室温から昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 150°C まで加熱した後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温まで試料を冷却する。再度 150°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱して DSC 測定を行なった。 T_g は DSC-60 解析システムを用いて、 T_g 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点を読み取りとり T_g とした。

【0099】

(2) 酸価および水酸基価

J I S K 0 0 7 0 に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフラン等を用いる。

【0 1 0 0】

(3) 粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。以下の4段階で評価した。

×：0.25未満

△：0.25～0.30

○：0.30～0.35

◎：0.35以上

【0 1 0 1】

(4) 耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

×：30%以上

△：20～30%

○：10～20%

◎：10%未満

【0 1 0 2】

(5) 定着下限温度

定着ローラーとして(株)リコー製複写機 i m a g i o N E O 4 5 0 を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行なった。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

※定着装置を改造、定着ローラの金属シリンダーにF e 材質で厚み0.34mmのものを使用した。面圧は 1.0×10^5 P a に設定した。

【0 1 0 3】

(6) ホットオフセット発生温度 (HOT)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもつ定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0104】

(7) 帯電安定性

ブロー法にて低温低湿、高温高湿の帯電量を測定し、その変動幅を評価する。キャリアにシリコン樹脂コート鉄粉を用い、環境は30℃90%条件と10℃30%条件で測定しその変化が少ないことが必要。

×：使用不可

△：差が大きい

○：差がやや大きい

◎：差が少なく安定

【0105】

(8) クリーニング性

クリーニングブレードによりクリーニングされた直後の潜像担持体の表面を目視により観察し担持体表面に付着しているトナーを透明テープに付着させこれを白紙に張り付け、上からマクベス濃度計で画像濃度を測定する。

【0106】

(9) 耐久性

鮮明な複写画像が得られる複写枚数を調べた。

【0107】

(10) 階調性

10段階チャートの評価である。

【0108】

リサイクル性評価

<現像剤の調製>

粒径10～11 μ mに揃えたトナー50部とシリコン樹脂皮膜キャリア（シリコン樹脂：信越化学社製KR250、芯材キャリア70 μ m）950部とを混合

し充分振り混ぜて現像剤とした。この現像剤を用いリサイクルシステムを搭載したリコー社製 *imagio NEO450* の改造機を用いて 10 万枚の画像評価を行なう。

【0109】

(11) 微粉含有量

10 万枚複写後、トナーの粒径分布をコールターカウンター *TA-2* 型（コールター社製）で求めた。この場合、電解液に *NaCl* 1% 溶液、分散剤にドライウエルを使用した。コンピュータで出力した粒径分布のデータから、粒径 $5.04\ \mu\text{m}$ を微粉としてその微粉の個数%を求めた。

【0110】

(12) トナー凝集度

複写 10 万回後において現像器内のトナーを抽出してトナーの凝集物の有無を調べた。評価は、トナーの凝集物がほとんど認められず良好である場合を「○」、トナーの凝集物が若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、トナー凝集物が多く認められて実用的には問題のある場合を「×」とした。

【0111】

(13) トナーの流動性

複写 10 万回後において現像器内のトナーを抽出して目視によりトナーの流動性を調べた。評価は良好である場合を「○」、若干劣るが実用レベルにある場合を「△」、著しく劣り実用的には問題のある場合を「×」とした。

【0112】

(14) トナーの耐久性

初期のベタ部画像濃度および 10 万枚コピー後の画像濃度を次の基準で評価した。

○：濃度低下が少なく、鮮明な画像が得られる。

△：濃度低下はあるが許容できるレベル。

×：濃度低下があり許容できないレベル。

【0113】

(15) 画像地汚れ評価

耐久性評価の中で画像の地汚れレベルを判定する。

ランク 1：地汚れの発生がまったくなく、画像が鮮明。

ランク 2：地汚れが少し認められるが画質上は許容できるレベル。

ランク 3：地汚れが認められ、画質上許容できないレベル。

【0 1 1 4】

(1 6) 画像評価

耐久性評価の中で異常画像のチェックをする。

チェック項目：黒ハン点、画像カスレ、キャリア付着の発生。

【0 1 1 5】

【表 1】

	使用バインダー (未変性)	プレポリマー	酸価	T g (℃)	その他
実施例 1	ポリエステル a	プレポリマー 1	8	5 5	
実施例 2	ポリエステル a	プレポリマー 2	9	5 8	
実施例 3	ポリエステル b	プレポリマー 1	1 6	4 8	
実施例 4	ポリエステル a	プレポリマー 3	1 3	4 9	
比較例 1	比較 1 ポリエステル	—	3 5	7 2	溶解懸濁法
比較例 2	比較 2 ポリエステル	ウレタン変性	1 4	7 5	粉碎法
比較例 3	ポリエステル	—	1 2	5 8	溶解懸濁法
比較例 4	スチレンアクリル	—	2. 5	5 1	溶解懸濁法

【0 1 1 6】

【表 2-1】

	SF-1	円形度	Dv/Dn	体積平均 粒径 (μm)	2 μm 以下%	定着 下限 ($^{\circ}\text{C}$)	ホット オフセット ($^{\circ}\text{C}$)	帯電安 定性	耐熱保 存性	粉体流 動性
実施例 1	155	0.94	1.15	4.7	5.5	150	220	○	○	◎
実施例 2	195	0.92	1.26	5.5	20.0	150	220	○	◎	◎
実施例 3	171	0.94	1.14	4.9	7.5	160	230	○	◎	○
実施例 4	165	0.93	1.05	4.1	5.0	140	220	○	○	○
比較例 1	115	0.97	1.38	7.0	18.0	175	210	×	○	○
比較例 2	160	0.94	1.45	5.5	23.0	185	195	○	○	×
比較例 3	125	0.97	1.15	6.8	11.5	160	180	○	△	△
比較例 4	140	0.95	1.06	4.8	6.8	165	185	○	△	×

【0117】

【表 2-2】

	微粉 含有量 (%)	トナー凝 集度 (%)	耐久性	流動性	地汚れ	異常画像、 状況	クリーニング 性	階調性
実施例 1	18	○	○	○	1	なし	0.04	8
実施例 2	16	○	○	△	1	なし	0.1	9
実施例 3	24	○	○	○	2	なし	0.03	8
実施例 4	15	○	○	○	1	なし	0.08	10
比較例 1	38	△	×	○	3	クリーニング不良	0.2	7
比較例 2	20	×	×	△	2	なし	0.05	8
比較例 3	32	△	△	△	1	クリーニング不良	0.15	9
比較例 4	16	×	○	△	3	なし	0.1	9

【0118】

表より、比較例 2、4 は粒径が小さいので凝集度が高く、流動性が悪いので地

汚れが発生する。

また、比較例 1、2、4 は $SF-1$ が低くほぼ球形なのでブレードクリーニング性が劣る。

また、比較例 1、2 は T_g が高いので定着下限温度が高い。

また、比較例 3 は、凹凸を有し、不定形のものであり、微粉含有量も高く、トナー凝集度、耐久性、流動性のいずれも満足せず、また、クリーニング性も悪い。

また、比較例 4 は、スチレンアクリルレジンを使用しているので粒径が小さいのに定着下限温度が高い。

一方、実施例 1～4 は、機内の微粉発生も少なく、画像や機内汚染は何ら問題ない。特に、 $SF-1$ が高いことによるブレードクリーニング性に優れる。

但し、実施例 2 から、 $SF-1$ が大きすぎると微粉が発生しやすく、クリーニング性がやや低下する傾向が若干見られる。

実施例 4 は、粒径が小さく、 D_v/D_n が小さいと、定着性の効果と階調性に優れる。

【0119】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。

トナーのリサイクルシステムを採用する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも変性ポリエステル樹脂、着色剤、離型剤を含有するトナーであって、該トナーは表面に微粒子ポリマーを被覆し、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が $4.0 \sim 6.0 \mu m$ であり体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.30$ であり、該トナーの形状係数 $SF-1$ が $140 \sim 200$ であることを特徴とするトナーは、リサイクル性にすぐれ、ワックスによる表面染み出しによる帯電低下や凝集による画像シャープ性の低下が発生せず、且つブレードクリーニングを使用する装置において転写残トナーが少なく高品位な画像を与える。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で用いる画像形成装置例のデジタル複写機（画像形成装置）を示す図である。

【図 2】

本発明の画像形成装置例の要部拡大模式図である。

【図 3】

本発明の画像形成装置のリサイクル装置例の拡大模式図である。

【図 4】

本発明のプロセカートリッジを有する画像形成装置例の概略構成を示した図である。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 帯電器
- 3 露光手段
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 5 a 転写ベルト
- 6 クリーニング手段
- 6 a クリーニングブレード
- 6 b ブラシローラ
- 6 c 排出口
- 7 原稿載置台
- 8 読み取り手段
- 9 給紙装置
- 1 0 定着手段
- 1 1 クリーニング手段
- 1 2 タンク
- 1 3 リサイクル装置
- 1 3 a 搬送パイプ

1 3 b 回転スクリーコンベア

2 0 プロセカートリッジ

2 1 感光体

2 2 帯電手段

2 3 現像手段

2 4 クリーニング手段

4 0 現像タンク

4 1 トナーホッパー

4 2 透磁率センサ

4 3 補給ローラ

4 4 攪拌部材

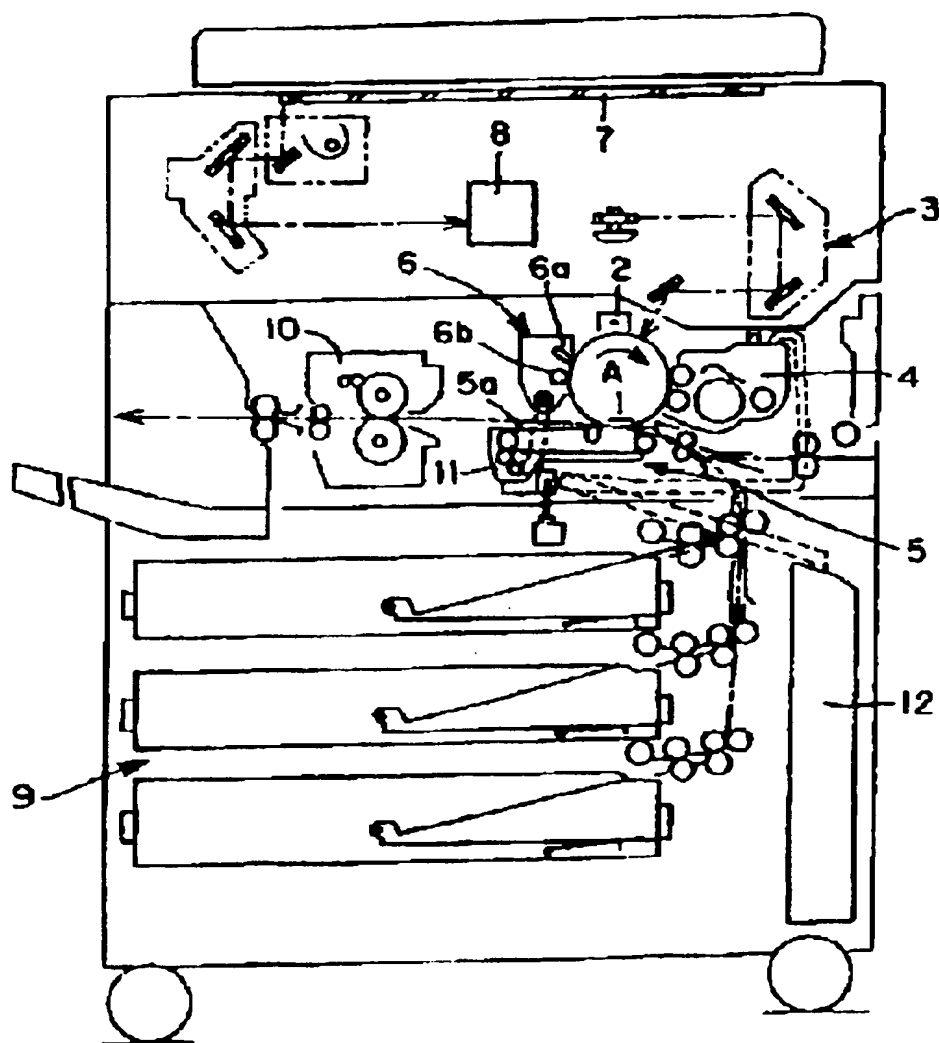
4 5 パドルホイール

4 6 現像ローラ

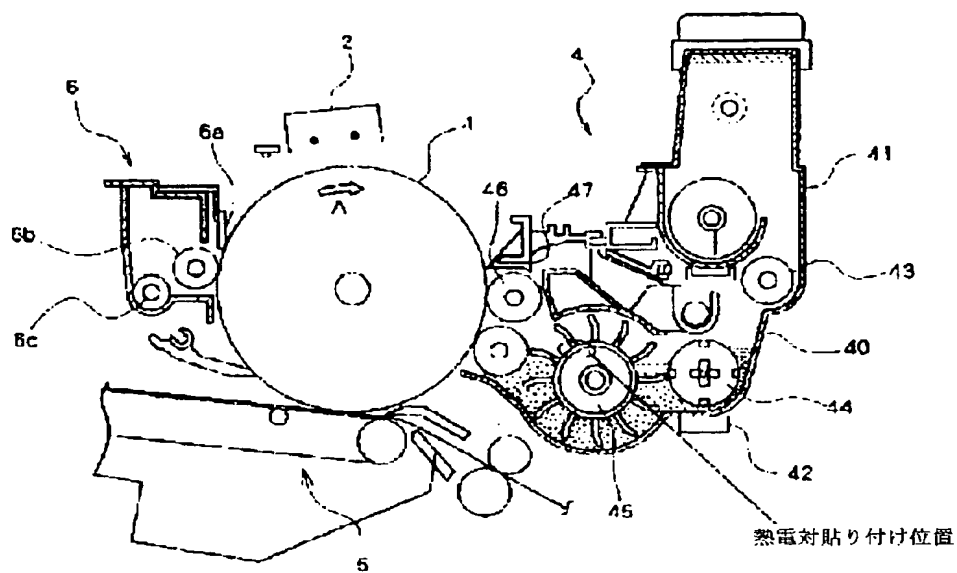
4 7 現像ドクタ

【書類名】 図面

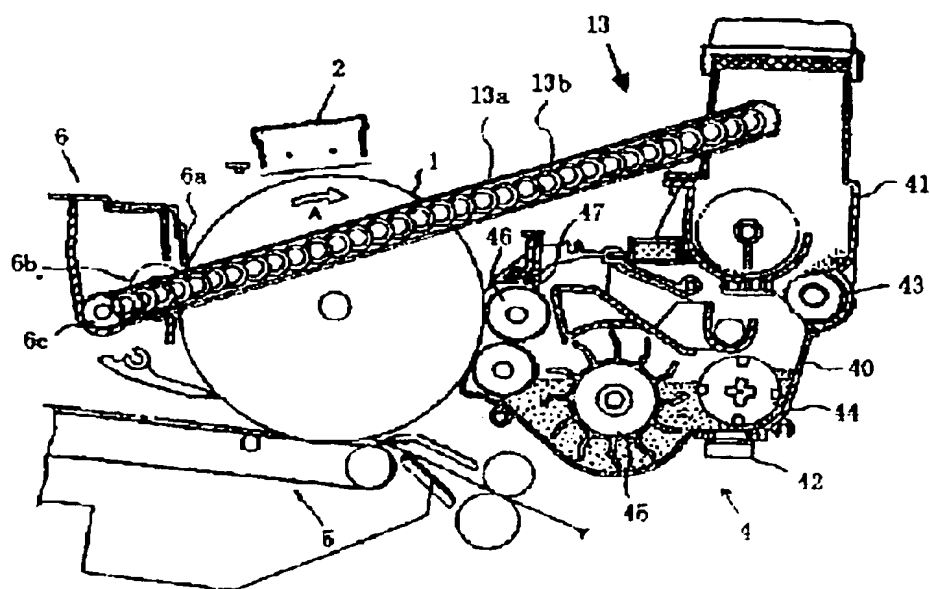
【図 1】



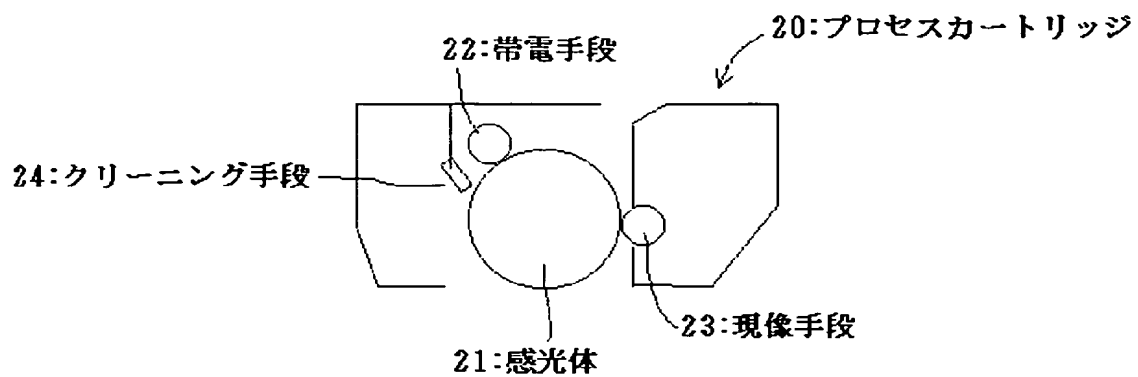
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナーのリサイクルシステムに採用してトナーの変形、破壊を生ぜず、トナーの表面状態の変化が小さく、現像剤の耐久品質低下、カブリ、画像濃度低下、地汚れ、トナー環境変動等を生ぜず、良好な画像品質が得られるトナー及び現像剤、画像形成装置及び着脱可能なプロセスカートリッジを提供すること。また、微小ドット再現性に優れた高品位な画質を得ることができるトナー及び現像剤を提供する。特にクリーニングにおいて高い信頼性が得られるトナー及び現像剤を提供すること。また、低温定着性に優れたトナー及び現像剤を提供すること。また、上記の課題を両立できるトナー及び現像剤を提供すること。また、転写効率にすぐれ、且つ転写残トナーが少なく高品位な画像が得られるトナーを提供すること。

【解決手段】 トナーのリサイクルシステムを採用する画像形成方法に使用され、少なくとも変性ポリエステル樹脂、着色剤、離型剤を含有するトナーであって、該トナーは表面に微粒子ポリマーを被覆し、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が $4.0 \sim 6.0 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.30$ であり、該トナーの形状係数 $SF-1$ が $140 \sim 200$ であることを特徴とするトナー。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 1 1 6 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー